

Requested Patent: FR2169787A1

Title:

POLYHYDROXYL NON-IONIC SURFACTANT, PROCESS FOR PREPARING THE SAME AND COSMETIC COMPOSITION CONTAINING THE SAME ;

Abstracted Patent: US4515775 ;

Publication Date: 1985-05-07 ;

Inventor(s): VANLERBERGHE GUY (FR); SEBAG HENRI (FR) ;

Applicant(s): OREAL (FR) ;

Application Number: US19790068390 19790821 ;

Priority Number(s): LU19710064289 19711118 ;

IPC Classification: ;

Equivalents:

AR192287, AU471733, AU4898072, BE791534, CA975794, CH561164,  
DE2256526, GB1385060, IT975774, LU64289, NL7215618, SE7513071

ABSTRACT:

Polyhydroxyl non-ionic surface active agents, for use in a cosmetic composition such as hair dye or shampoo composition is prepared by condensing glycidol on a polyhydroxyl fatty chain reactant in the presence of an acid catalyst at a temperature of 50 DEG -120 DEG C.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).

**2.169.787**

(21) N° d'enregistrement national :  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

**72.40822**

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

### 1<sup>re</sup> PUBLICATION

(22) Date de dépôt ..... 17 novembre 1972, à 11 h 24 mn.  
(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 37 du 14-9-1973.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 08 g 23/00//A 61 k 7/00; B 01 f 17/00.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'ORÉAL, résidant en France.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

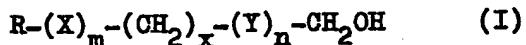
(54) Procédé de préparation d'agents de surface non ioniques polyhydroxylés, produits ainsi obtenus et leur utilisation.

(72) Invention de : Guy Vanlerberghe et Henri Sebag.

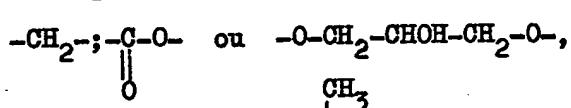
(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 18 novembre 1971, n. 64.289 au nom de la demanderesse.*

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'agents de surface non ioniques polyhydroxylés par polycondensation du glycidol sur des composés à chaîne grasse mono ou polyhydroxylés, en présence de catalyseurs acides et les composés ainsi obtenus.

Les composés mono ou polyhydroxylés utilisables comme matière de départ dans la présente invention peuvent être représentés par la formule générale (I)



<sup>10</sup> dans laquelle a l'effigie un atome d'oxygène ou l'un des groupements.



15 Y désigne un groupement -CHOH- ou -CH-  
m, n et x pouvant prendre les valeurs 0 ou 1 ;  
R désigne un radical ou un mélange de radicaux hydrocarbonés saturés  
ou insaturés, linéaires ou ramifiés et de préférence des radicaux  
alcovles ou alcoylènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone.

20 Comme exemple de composés répondant à la formule général  
(I) on peut citer :

(2) on peut citer :

- les alcools gras linéaires tels que l'octanol-1, le décanol-1, le dodécanol-1, le tétradécanol-1, l'hexadécanol-1 ; les alcools ramifiés par exemple ceux ayant de 12 à 15 atomes de carbones et commercialisés par Shell sous le nom de "Dobanols";
- les alkyl éthers de glycérrol correspondant aux alcools ci-dessus;
- les produits de condensation des alkyl éthers d'hydroxy-2 glyceroloxy éthanol ;
- les alcane-diols-1,2 tels que l'octanediol, le décanediol, l'undécanediol, le dodécanediol, le tridécanediol, le tétradécane-diol, le pentadécanediol, l'hexadécanediol, l'heptadécanediol et l'octadécanediol ;
- les esters de glycérrol des acides octanoïque , décanoïque, dodécanoïque, tétradécanoïque, hexadécanoïque, octadécanoïques et les que oléique, stéarique et isostéarique.

Les différents composés ci-dessus énumérés peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

Les catalyseurs acides utilisables dans la présente invention sont les acides de Lewis et en particulier le trifluorure 40 d bore, le tétrachlorure d'étain et le pentachlorure d'antimoine.

En présence de catalyseurs à réaction acid et en absence d'eau, le glycidol a un très forte tendance à se polymériser en donnant des polyglycérols se séparant rapidement. Aussi est-il surprenant que le présent procédé permette d'obtenir des composés solubles dans l'eau avec des proportions molaires de glycidol relativement faibles par rapport au réactif de formule générale (I).

En utilisant 1 à 10 moles de glycidol par mole de composé de formule (I) on obtient des composés qui sont dispersibles ou parfaitement solubles dans l'eau avec des points de trouble élevés.

La polycondensation est réalisée par addition lente du glycidol (addition pouvant durer de quelques minutes à plusieurs heures et de préférence de 30 minutes à 3 heures). au mélange de réactif (I) et de catalyseur acide, à une température de 50°C à 120°C.

On utilise de 0,1 à 5% de catalyseur, par rapport à la masse réactionnelle. L'addition du catalyseur peut être faite en une ou plusieurs fois.

Ces catalyseurs étant très sensibles à l'eau et aux impuretés basiques, il est indispensable d'éliminer toute trace éventuelle de ces derniers.

Il se forme un mélange de composés pour lesquels le nombre de motifs hydroxypropylenoxy fixés, dérivés du glycidol  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$  peut être supérieur ou inférieur au nombre de molécules de glycidol mises en œuvre par molécule de formule (I). Les divers composés du mélange obtenu pourront donc comporter des chaînes hydrophiles plus ou moins longues.

En outre le groupement époxy du glycidol peut lors de la condensation s'ouvrir de 2 façons différentes et donner naissance soit à deux fonctions alcools primaires soit à une fonction alcool primaire et à une fonction alcool secondaire et la réaction de polycondensation peut se poursuivre sur n'importe quel groupement OH présent, différentes possibilités de condensation existant déjà au départ quand les composés de formule (I) sont polyhydroxylés.

Il serait par conséquent très difficile de représenter les composés obtenus par une formule générale.

L'exothermicité de la réaction et l'épaississement sans apparition d'une seconde phase sont deux indices d'une évolution correcte de la polyaddition.

L'invention a également pour objet les agents de surface obtenus selon le procédé ci-dessus décrit. Pour la plupart, selon la nature du radical R et de la quantité de glycidol utilisé, ce sont des huiles épaisses incolores ou légèrement teintées ou des pâtes plus ou moins dures de couleur claire.

En ce qui concerne leur aspect, les produits obtenus par ce procédé ont en général une couleur plus claire et sont un peu plus fluides que ceux obtenus en présence d'un catalyseur alcalin.

10 Selon le cas, les agents de surface obtenus sont des moussants, des mouillants, des dispersants ou des émulsionnans.

Comme émulsionnans les composés de l'invention sont plus particulièrement intéressants pour émulsionner des huiles dans l'eau.

15 Le procédé de l'invention est particulièrement intéressant quand le composé de départ de formule (I) est un ester de glycérol puisqu'il permet d'obtenir essentiellement des esters polyhydroxylés ne comportant pas plus d'une chaîne grasse fixée par chaîne de polyglycérol.

20 En effet les différents autres procédés connus tels que par exemple les estérifications directes de composés polyhydroxylés ou les polyadditions d'oxirane en catalyse alcaline conduisent à des estérifications statistiques, c'est-à-dire que le mélange réactionnel est constitué en plus des monoesters polyhydroxylés, 25 de proportions assez importantes de di ou polyesters.

La présente invention a également pour objet des compositions cosmétiques et en particulier des shampoings, des teintures pour cheveux, des dispersions ou des émulsions, ces compositions étant essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent au moins un agent de surface préparé par le procédé de la présente 30 invention dans une proportion de 0,1% à 60%, leur pH étant compris entre 3 et 10,5.

Les composés non ioniques polyhydroxylés selon la présente invention peuvent également être utilisés pour disperser les 35 savons alcalino-terreux et en particulier les savons de calcium et de magnésium. On peut donc les utiliser dans des compositions destinées à des bains de mousse pour éviter l'action gênante des savons alcalino-terreux. Ces compositions peuvent renfermer de 5 à 80% de composés préparés selon le procédé de la présente invention 40 et ont un pH compris entre 5,5 et 8.

Les shampoings renferment en général 5 à 60% de composés préparés par le procédé selon la présente invention et leur pH est généralement compris entre 3 et 9,5.

La présente invention a également pour objet des compositions de teinture pour cheveux caractérisées par le fait qu'elles contiennent comme épaississant ou comme support de teinture de 0,1 à 60% de composé préparé selon le procédé de la présente invention, le pH de ces compositions étant compris entre 4 et 10,5.

La présente invention a également pour objet des dispersions et des émulsions, en particulier du type "huile dans l'eau".

Les compositions selon la présente invention peuvent se présenter sous forme de liquides, de crèmes, de pâtes ou de gels et elles peuvent être conditionnées en bombe aérosol.

Les compositions selon la présente invention peuvent renfermer, en dehors des agents de surface préparés selon le procédé de la présente invention, d'autres agents de surface du type non ionique, anionique, cationique, amphotère et/ou zwitterionique. En outre, ces compositions peuvent renfermer des adjuvants tels que synergistes de mousse épaississants, pigments, colorants, parfums, germicides, adoucissants, extraits végétaux et/ou autres adjuvants habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques. Les compositions peuvent en outre renfermer des colorants d'oxydation ou des colorants directs et en particulier du type anthraquinonique, azoïque et/ou des colorants nitrés de la série benzénique.

L'invention sera illustrée par les exemples non limitatifs ci-après. Dans les exemples 1 à 13 la concentration de  $\text{SnCl}_4$  en solution dans le tétrachlorure de carbone est de 40% et la concentration de  $\text{BF}_3$  dans le complexe acétique est de 36%.

30           EXEMPLE 1

Préparation d'un mélange de composés obtenus par polyaddition de 4,6 moles de glycidol par mole d'alcools gras de formule  $R-(X)_m-(\text{CH}_2)_x-(Y)_n-\text{CH}_2\text{OH}$  (I) dans laquelle R désigne un mélange de radicaux alkyles en  $C_{11}$  et  $C_{13}$  dans la proportion 70:30, et  $m=x=n=0$ , fabriqués par Henkel International GmbH Dusseldorf (Allemagne) et commercialisés sous la marque "Dehydag".

A 19,8 g (0,1 mole) d'alcools gras, on ajoute à 105°C 0,5 ml de tétrachlorure d'étain ( $\text{SnCl}_4$ ) en solution à 40% dans du  $\text{CCl}_4$  puis goutte à goutte, en 1 heure 20 minutes 34,5 g (0,46 mole) de glycidol.

Une heure environ après le début d l'addition du glycidol on ajoute ncor 0,2 ml de  $\text{SnCl}_4/\text{CCl}_4$  ;

On obti nt un produit blanc soluble dans l'eau à froid, ayant un indice d'hydroxyle de 605, un point Kraft (à 1% dans l' au) 5 de 15°C, un point de trouble à 0,5% >100°C en eau déminéralisée et en eau contenant 10% de NaCl.

Les hauteurs de mousse mesurées à l'aide de l'appareil d Ross et Miles sont pour des concentrations de 5 o/oo, 2 o/oo et 0,5 o/oo, respectivement de : 19 cm, 16 cm, et 10,5 cm.

10 Le mélange de composés obtenu est un bon dispersant des savons de calcium. En effet dans les conditions du test proposé par Alba Mendoza et Gomez Herera au 5ème Congrès International de la détergence de Barcelone en 1968, la quantité minimum de composé nécessaire pour disperser 50 mg d'oléate de sodium dans 50 ml d' au 15 d'une dureté correspondant à 400 ppm de chlorure de calcium, est comprise entre 5 et 10 mg.

#### EXEMPLE 2

Préparation d'un mélange de composés obtenus par poly-addition de 6 moles de glycidol par mole d'alcool gras de formule 20  $R-(X)_m-(\text{CH}_2)_x-(Y)_n-\text{CH}_2\text{OH}$  dans laquelle  $m=0$ ,  $n=1$ ,  $Y=\text{CH}-$ ; quand  $x=0$   $\text{CH}_3$

et  $m=1$ ,  $X=\text{CH}_2$ ,  $n=0$  quand  $x=1$ ; R désigne un mélange de radicaux alkyles en  $C_9\text{H}_{19}$ ,  $C_{10}\text{H}_{21}$ ,  $C_{11}\text{H}_{23}$  et  $C_{12}\text{H}_{25}$  provenant d'alcools commercialisés sous le nom de "Dobanol 25" par la Société Shell.

25 Le "Dobanol 25" est un mélange d'alcools primaires en  $C_{12}-C_{15}$  dont 14% de 2-méthyl alcanols.

A 20,6 g (0,1 mole) de "Dobanol 25" chauffé sous vide à 100°C pour éliminer toute trace d'humidité, on ajoute à cette température 1 ml de catalyseur  $\text{SnCl}_4$  en solution à 40% dans du 30 tétrachlorure de carbone, puis en 1 heure 1/2, 44 g (0,6 mole) de glycidol. Environ une heure après le début de l'addition on ajout encore 0,5 ml de catalyseur.

On obtient un produit blanc soluble dans l'eau ayant un indice d'hydroxyle de 577.

35 Les hauteurs de mousse mesurées à l'appareil de Ross et Miles à la concentration de 5 o/oo, 2 o/oo et 0,5 o/oo sont resp c- tivement de 14,5 cm, 13 cm et 7,5 cm.

#### EXEMPLE 3

Préparation d'un mélange de composés obtenus par polyad- 40 dition de 4,5 mol s d glycidol par mole d'hexadécane di 1-1,2, répondant à la formule  $R-(X)_m-(\text{CH}_2)_x-(Y)_n-\text{CH}_2\text{OH}$  dans laquelle :

$m=x=0$ ;  $Y = -\text{CHOH}-$ ,  $n=1$ ;  $R = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ .

L'hexadécane diol-1,2 est préparé par l'hydroxylation de l'hexadécène-1.

A 25,8 g (0,1 mole) d'hexadécane diol chauffé à 65°C  
 5 on ajoute 0,12 ml de complexe acétique de  $\text{BF}_3$ , puis goutte à goutte en 1 h.30 mn 33,5 g (0,45 mole) de glycidol. On obtient un produit blanc soluble dans l'eau. Point de Kraft : 38°C, Point de trouble en eau déminéralisée > 100°C ; indice d'hydroxyle : 607.

EXEMPLE 4

10 Préparation d'un mélange de composés obtenus par poly-addition de 2,7 moles de glycidol par mole de réactif correspondant à la formule générale  $R-(X)_m (\text{CH}_2)_x - (Y)_n - \text{CH}_2\text{OH}$  dans laquelle  $m=0$ ,  $x=1$ ,  $Y = -\text{CHOH}-$ ,  $n=1$ ,  $R =$  mélange des radicaux hydrocarbonés en  $\text{C}_9\text{H}_{19}$  et  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$  dans les proportions 55:45 en poids.

15 Le réactif utilisé dans cet exemple est préparé par hydroxylation d'un mélange d' $\alpha$ -oléfines correspondant, selon le procédé décrit par Swern dans Organic Reactions Vol. VII page 399.

A 1070 g (5 moles) du réactif on ajoute 5,3 ml de complexe acétique de trifluorure de bore à la température de 60°C,  
 20 puis en 2 heures, goutte à goutte, à une température inférieure à 75°C, 1053 g (13,5 moles) de glycidol.

La réaction est exothermique pendant toute la durée de l'addition.

Le produit obtenu se présente sous la forme d'une huile très épaisse légèrement teintée en jaune clair, soluble dans l'eau et ayant un indice d'hydroxyle de 599.

Le point de trouble mesuré à la concentration de 0,5% est supérieur à 100°C en eau déminéralisée et en eau contenant 10% de NaCl.

30 Le point de Kraft mesuré à la concentration de 1% est inférieur à 0°C.

Le produit ainsi obtenu est un excellent agent moussant. Les hauteurs de mousse mesurées à l'aide de l'appareil de Ross et Miles, aux concentrations de 5 o/oo, 2 o/oo et 0,5 o/oo sont respectivement de 20 cm, 19,5 cm et 13 cm.

Essayé sur le lapin à la concentration de 4% (solution 0,1 molaire), ce produit ne présente absolument aucune agressivité pour l'oeil, ce qui est d'une grande importance pour son utilisation dans les shampoings.

40 Le mélange de composés ainsi obtenu est également un bon

dispersant des savons de calcium.

Dans les conditions du test proposé par Alba Mendoza et Gomez Herera au 5ème Congrès International de la détergence de Barcelone en 1968, la quantité minimum de composés nécessaire pour disperser 50 mg d'oléate de sodium dans 50 ml d'eau d'une dureté correspondant à une teneur de 400 ppm de chlorure de calcium, est comprise entre 5 et 10 mg, ce qui permet de le classer dans la catégorie des bons dispersants.

Cette propriété jointe aux précédentes permet son emploi dans les compositions de bains de mousse.

#### EXEMPLE 5

Préparation d'un mélange de composés obtenus par poly-addition de 2,7 moles de glycidol par mole de réactif correspondant à la formule générale  $R-(X)_m-(CH_2)_x-(Y)_n-CH_2OH$  dans laquelle :

15  $m=0$ ,  $x=1$  et  $Y=-CHOH-$

$R$ : mélange des radicaux hydrocarbonés en  $C_8H_{17}$ ,  $C_9H_{19}$ ,  $C_{10}H_{21}$  et  $C_{11}H_{23}$ .

Le réactif utilisé dans cet exemple est un mélange d' $\alpha$ -diols commercialisé par la Société Archer Daniels Midland, 20 Minneapolis (Minnesota) U.S.A. sous le nom de "ADOL 114".

A 21 g (0,1 mole) d'Adol 114 on ajoute à 65°C 0,1 ml de complexe acétique de  $BF_3$  puis goutte à goutte en 1heure 30 minutes 20,8 g (0,27 mole) de glycidol.

Le produit obtenu est très légèrement teinté en jaune clair. Il est soluble dans l'eau.

Les points de trouble en eau déminéralisée et en eau contenant 10% de NaCl sont respectivement de 69° et 67°C.

Les hauteurs de mousse mesurées à l'aide de l'appareil de Ross et Miles sont pour des concentrations de 5 o/oo, 2 o/oo et 30 0,5 o/oo respectivement de 20 cm, 20 cm et 11,5 cm.

Indice d'hydroxyde: 622.

#### EXEMPLE 6

Préparation d'un mélange de composés obtenus par poly-addition de 4 moles de glycidol par mole de réactif correspondant à la formule  $R-(X)_m-(CH_2)_x-(Y)_n-CH_2OH$  dans laquelle  $m=x=0$ ,  $n=1$  et  $Y=-CHOH-$

$R$ : mélange de radicaux alkyles en  $C_{13}$  à  $C_{16}$ .

Ce réactif est un mélange d' $\alpha$ -diols en  $C_{15}-C_{18}$  commercialisé par la Société Archer Daniels, Midland, Minneapolis (Minnesota) U.S.A. sous le nom de "ADOL 158".

A 26 g (0,1 mole) d'"Adol 158" on ajoute à 65°C en 1 heure 30 minutes 0,12 ml de complexe acétique de  $\text{BF}_3$ , puis 30 g (0,4 mol) de glycidol.

Le produit obtenu, très légèrement teinté en jaune, se 5 dissout dans l'eau en présentant un léger trouble.

Indice d'hydroxyle: 526.

EXEMPLE 7

Préparation d'un mélange de composés obtenus par poly-addition de 4 moles de glycidol par mole de tétradécyléther du 10 glycérol correspondant à la formule  $R-(X)_m-(\text{CH}_2)_x-(Y)_n-\text{CH}_2\text{OH}$  dans laquelle  $X=0$ ;  $Y=-\text{CHOH}-$ ;  $m=x=n=1$ ;  $R=\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ .

A 11,5 g (0,04 mole) de tétradécyléther de glycérol distillé, on ajoute à la température de 65°C 0,05 ml de complexe acétique de  $\text{BF}_3$  puis 12 g (0,16 mole) de glycidol.

15 On obtient un produit blanc soluble dans l'eau dont le point de Kraft mesuré à la concentration de 1% est de 26°C.

Les points de trouble d'une solution à 0,5% en eau déminéralisée et en eau contenant 10% de NaCl sont supérieurs à 100°C.

20 Indice d'hydroxyle: 588.

EXEMPLE 8

Préparation d'un mélange de composés obtenus par poly-addition de 2,5 moles de glycidol à une mole du réactif répondant à la formule  $R-(X)_m-(\text{CH}_2)_x-(Y)_n-\text{CH}_2\text{OH}$  dans laquelle 25  $X=-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,

$m=x=1$ ,  $n=0$ , R désigne le radical alkyle  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ .

A 9 g (0,029 mole) du réactif dihydroxylé ci-dessus, on ajoute à 70°C 0,04 ml de complexe acétique de  $\text{BF}_3$ , puis à une température comprise entre 70 et 75°C, en 30 minutes, 5,2 g (0,07 mole) de glycidol.

Le produit obtenu est parfaitement soluble dans l'eau, son point de trouble à 0,5% en eau déminéralisée est de 88°C, et dans l'eau contenant 10% de NaCl, il est de 45°C. Point de kraft: < 0°C. Indice d'hydroxyle: 487.

35 EXEMPLE 9

Préparation d'un mélange de composés obtenus par poly-addition de 2,5 moles de glycidol par mole de monolaurate de glycérol correspondant à la formule  $R-(X)_m-(\text{CH}_2)_x-(Y)_n-\text{CH}_2\text{OH}$  dans laquelle  $X=-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ,  $Y=-\text{CHOH}-$ ,  $m=x=n=1$ ,  $R=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$

40

Le monolaurate de glycérol est préparé par condensation de 34 g (0,46 mole) de glycidol sur 79 g d'acide laurique en présence de 1 g de méthylate de sodium en solution méthanolique (4,5 meq/g) (milliéquivalent/gramme) à la température de 115-120 °C pendant 3 heures.

La réaction est pratiquement quantitative. On ajoute 0,5 ml d'acide chlorhydrique concentré pour neutraliser complètement le catalyseur et on sépare par distillation moléculaire le monolaurate de glycérol.

A 18 g (0,066 mole) d'ester ainsi obtenu, on ajoute à 100°C 0,3 ml de  $\text{SnCl}_4$  en solution dans le tétrachlorure de carbone, puis entre 100 et 110°C, en 1 heure, 12,2 g (0,165 mole) de glycidol.

Le produit blanc obtenu se solubilise dans l'eau avec épaississement de la solution et en présentant une légère opalescence.

#### EXEMPLE 10

Préparation d'un mélange de composés obtenus par poly-addition de 5 moles de glycidol par mole de stéarate de glycérol répondant à la formule  $R-(X)_m-(\text{CH}_2)_x-(Y)_n-\text{CH}_2\text{OH}$  dans laquelle  $X = -\text{C}-\text{O}-$ ,  $Y = -\text{CHOH}-$ ,  $m = x = n = 1$ ,  $R = \text{alkyle } \text{C}_{17}\text{H}_{35}$ .

Le stéarate de glycérol est commercialisé sous le nom de "Tegin 90" par la Société Goldschmidt Chemical Division of Wilson Pharmaceutical and Chemical Corp. New-York.

A 52,5 g (0,15 mole) de "Tegin 90" on ajoute à 100°C 1 ml de  $\text{SnCl}_4$  en solution dans du tétrachlorure de carbone, puis entre 100°C et 110°C en 1 heure 45 minutes 55,5 g (0,75 mole) de glycidol.

On obtient ainsi un produit blanc qui se solubilise dans l'eau en produisant un léger trouble. Indice d'hydroxyle: 543.

#### EXEMPLE 11

On répète l'opération de l'exemple 10 avec 17,5 g (0,05 mole) de "Tegin 90", 0,7 ml de catalyseur et 26 g (0,35 mole) de glycidol.

On obtient un produit blanc soluble dans l'eau. Point de kraft: 39°C, point de trouble > 100°C, indice d'hydroxyle 593.

Dans les conditions de l'essai de dispersion des savons de calcium, utilisé dans les exemples 1 et 4, la quantité minimum de mélange de composés nécessaire pour disperser 50 mg d'oléate

d sodium est comprise entre 5 et 10 mg.

EXEMPLE 12

Préparation d'un mélange de composés obtenus par poly-addition de 9 moles de glycidol à 1 mole d'oléate de glycérol.

5 L'oléate de glycérol répond à la formule générale  $R-(X)_m-(CH_2)_x-(Y)_n-CH_2OH$  dans laquelle  $X = -C-O-$ ,  $Y = -CHOH-$ ,  $m = x = n = 1$ , R désigne le radical hydrocarboné de l'acide oléique.

10 L'oléate de glycérol utilisé est obtenu par chauffage de 46,5 g (0,170 mole) d'acide oléique, de 20 g (0,27 mole) de glycidol et de 5 g de chlorure de sodium dans 250 g d'eau.

Le produit ainsi préparé présente un indice d'acide libre de 0,27 meq/g (milliéquivalent/gramme).

15 A 13 g (0,038 mole) de cet ester on ajoute à la température de 95°C 0,8 ml de  $SnCl_4$  dans du tétrachlorure de carbone, puis goutte à goutte en 1 heure 40 minutes 25 g (0,34 mole) de glycidol.

En cours d'addition du glycidol on ajoute encore en 2 fractions 0,7 ml de catalyseur.

20 Le produit obtenu est une huile jaune paille, de consistance très épaisse qui après neutralisation de l'indice d'acide du réactif de départ, par exemple à l'aide de triéthanolamine, se solubilise dans l'eau avec une très légère opalescence. Indice d'hydroxyle: 616.

EXEMPLE 13

25 Préparation d'un mélange de composés obtenus par poly-addition de 9 moles de glycidol par mole d'isostéarate de glycérol représenté par la formule  $R - (X)_m-(CH_2)_x-(Y)_n-CH_2OH$  dans laquelle  $X = -C-O-$ ,  $Y = -CHOH-$ ,  $m = x = n = 1$  R désigne le radical hydrocarboné dérivé de l'acide isostéarique.

30 A 19,5 g (0,05 mole) d'isostéarate de glycérol préparé comme l'oléate de glycérol dans l'exemple 12 on ajoute en 2 heures, à la température de 95°C, 0,4 ml de  $SnCl_4$  dans du tétrachlorure de carbone et goutte à goutte 34 g (0,45 mole) de glycidol.

35 En cours de réaction on ajoute encore en 3 fractions 0,12 ml de catalyseur.

Le produit obtenu se présente sous la forme d'une pâte translucide de consistance molle qui se solubilise dans l'eau avec un très léger trouble. Indice d'hydroxyle: 532.

EXEMPLES D'APPLICATIONEXEMPLE 14

On prépar une émulsion très fine ayant la composition suivante :

5	Mélange de composés obtenus selon l'exemple n° 10	11 %
	Huile de parafine	45 %
	Eau	44 %

On disperse le mélange de composés selon l'exemple 10 dans l'huile de paraffine, et à la température de 75°C on ajoute 10 l'eau et on laisse refroidir sous agitation. Cette émulsion de type "huile dans l'eau" constitue un lait de beauté pour les mains.

EXEMPLE 15

On prépare un shampooing non ionique ayant la composition suivante :

15	Mélange de composés obtenus selon l'exemple n°4	8 g
	Lanoline oxyéthylénée ,	5 g
	vendue sous la dénomination	
	Atlas G 1741 par Atlas	
	Chemical Industries,	
20	Wilmington (Delaware) U.S.A.	
	Hydroxypropylméthyl cellulose	0,4 g
	Eau q.s.p.	100 g
	Le pH est égal à 7	

EXEMPLE 16

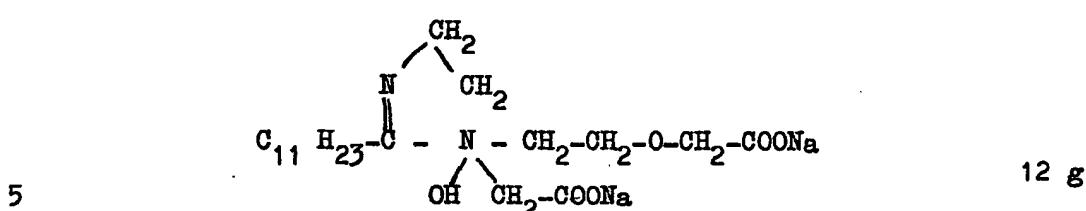
25 On prépare un shampooing cationique ayant la composition suivante :

	Mélange de composés obtenus selon l'exemple 4	8 g
	R-NH-CH-COOH	
30	$\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{(CH}_2)_3-\text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	5 g
	R= alkyle dérivé des acides gras du coprah	
	Hydroxyméthylcellulose	0,25g
	Acide lactique q.s.p. pH 4	
	Eau q.s.p.	100 g

EXEMPLE 17

35 On prépare un shampooing cationique ayant la composition suivante :

Mélange de composés préparés selon l'exemple 5	6 g
--	-----



10 R = lauryle  
 Acide lactique q.s.p. pH 6  
 Eau q.s.p. 100 g

EXEMPLE 18

15 On prépare la composition ci-après destinée à un bain de mousse :

Mélange de composés préparés selon l'exemple 4 .....	15 g
Mélange de dodécanediol : tétradécanediol 50:50 .....	2 g
Myristyléther sulfate de triéthanolamine .....	20 g
Diéthanolamide laurique .....	5 g

20 Acide lactique q.s.p. pH 6  
 Eau q.s.p. ..... 100 g

EXEMPLE 19

On prépare la composition tinctoriale ci-après :

Mélange de composés obtenus selon l'exemple 4 .....	10 g
25 Alcools en C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> condensés avec 3 mole d'oxyde d'éthylène et commercialisés sous la marque "Neodol 25-3" par Shell .....	30 g
Alcool éthylique à 96° .....	15 g
Propylène glycol .....	5 g
30 Ammoniaque à 22° Bé .....	12 ml
Résorcine .....	0,040 g
m-aminophénol .....	0,060 g
p-aminophénol base .....	0,280 g
nitro paraphénylène diamine .....	0,020 g
35 p-toluylenediamine.....	0,120 g
Hydroquinone .....	0,170 g
Acide éthylène diamine tétra-acétique commercialisé sous la marque "Trilon B" .....	3 g
Bisulfite de sodium d = 1,32 .....	0,800 ml
40 Eau q.s.p. .....	100 g

On mélange dans un applicateur en plastique, 50 grammes de la composition ci-dessus avec la même quantité d'eau oxygéné à 20 volumes et on applique le gél obtenu sur les cheveux.

On répartit en massant jusqu'à l'obtention de la mousse.

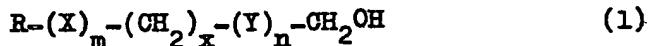
5 On laisse pauser 30 minutes.

On rince et on sèche.

Sur un fond châtain clair on obtient une nuance blond doré.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'agents de surface non ioniques polyhydroxylés par condensation en présence d'un catalyseur acide anhydre et exempt d'impuretés basiques de 1 à 10 moles de glycidol sur un composé ou un mélange de composés de formule



dans laquelle X désigne un atome d'oxygène ou l'un des groupements

10                    $-CH_2-$ ,  $-C-O-$  ou  $-O-CH_2-CHOH-CH_2-O-$  ;

Y désigne le groupement  $-CHOH-$  ou  $-CH-$  ; m, x et n pouvant prendre les valeurs 0 ou 1 ; R désigne un radical ou un mélange de radicaux hydrocarbonés saturés ou insaturés linéaires ou ramifiés et de préférence des radicaux alcoyles ou alcyclènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise comme catalyseur le trifluorure de bore, le tétrachlorure d'étain ou le pentachlorure d'antimoine.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'on utilise de 0,1 à 5% de catalyseur par rapport à la masse réactionnelle totale.

25                  4. Procédé selon les revendications 1 et 3, caractérisé par le fait que la polycondensation est réalisée à une température de 50° à 120°C et que l'addition de glycidol s'effectue lentement en l'espace de quelques minutes à plusieurs heures et de préférence de 30 minutes à 3 heures.

30                  5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'on utilise comme composé de départ de formule (1) un monoalcool ou un mélange de monoalcools aliphatiques ayant de 8 à 16 atomes de carbone.

35                  6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'on utilise comme composés de départ des alcanediols-1,2 ayant de 8 à 18 atomes de carbone.

40                  7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'on utilise comme composés de départ des alkyléthers de glycérol, les chaînes alkyles ayant de 8 à 16 atomes de carbone.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'on utilise comme composés de départ des esters de glycérol d'acides aliphatiques ayant de 8 à 18 atomes de carbone.

5 9. Agents de surface non ioniques polyhydroxylés préparés selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10 10. Agents de surface selon la revendication 9, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par condensation, en présence de tétrachlorure d'étain, de 4,6 moles de glycidol par mole d'un mélange d'alcools dodécyclique/tétradécyclique.

15 11. Agents de surface selon la revendication 9, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par condensation, en présence de tétrachlorure d'étain, de 6 moles de glycidol par mole d'un mélange d'alcools de formule  $R-(X)_m-(CH_2)_x-(Y)_n-CH_2OH$  dans laquelle R désigne un mélange de radicaux alkyles en  $C_9H_{19}$ ,  $C_{10}H_{21}$ ,  $C_{11}H_{23}$  et  $C_{12}H_{25}$  et  $m=0$ ,  $n=1$ ,  $Y=-\begin{matrix} CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$  quand  $x=0$ ; et  $m=1$   $x=-CH_2-$ ,

20  $n=0$  quand  $x=1$ .

12. Agents de surface selon la revendication 9, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par condensation, en présence de  $BF_3$ , de 4,5 moles de glycidol par mole d'hexadécane-diol-1,2.

25 13. Agents de surface selon la revendication 9, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par condensation, en présence de  $BF_3$ , de 2,7 moles de glycidol par mole d'alcool de formule  $R-CH_2-CHOH-CH_2OH$  dans laquelle R désigne un mélange de radicaux hydrocarbonés en  $C_9H_{19}$  et  $C_{11}H_{23}$ .

30 14. Agents de surface selon la revendication 9, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par condensation, en présence de  $BF_3$ , de 2,7 moles de glycidol par mole d'alcool de formule  $R-CH_2-CHOH-CH_2OH$  dans laquelle R désigne un mélange de radicaux alkyles en  $C_8H_{17}$ ,  $C_9H_{19}$ ,  $C_{10}H_{21}$  et  $C_{11}H_{23}$ .

35 15. Agents de surface selon la revendication 9, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par condensation, en présence de  $BF_3$ , de 4 moles de glycidol par mole d'alcool  $R-CH_2-CHOH-CH_2OH$  dans laquelle R désigne un mélange de radicaux alkyles en  $C_{13}H_{27}$  à  $C_{16}H_{33}$ .

16. Agents de surface selon la revendication 9, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par condensation, en présence de  $\text{BF}_3$ , de 4 moles de glycidol par mole de tétradécyléther du glycérol.

5 17. Agents de surface selon la revendication 9, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par condensation, en présence de  $\text{BF}_3$ , de 2,5 moles de glycidol par mole de composé de formule  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ .

10 18. Agents de surface selon la revendication 9, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par condensation, en présence de tétrachlorure d'étain, de 2,5 moles de glycidol par mole de monolaurate de glycérol.

15 19. Agents de surface selon la revendication 9, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par condensation, en présence de tétrachlorure d'étain, de 5 moles de glycidol par mole de stéarate de glycérol.

20 20. Agents de surface selon la revendication 9, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par condensation, en présence de tétrachlorure d'étain, de 7 moles de glycidol par mole de stéarate de glycérol.

25 21. Agents de surface selon la revendication 9, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par condensation, en présence de tétrachlorure d'étain, de 9 moles de glycidol par mole d'oléate de glycérol.

22. Agents de surface selon la revendication 9, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par condensation, en présence de tétrachlorure d'étain, de 9 moles de glycidol par mole d'isostéarate de glycérol.

23. Composition cosmétique caractérisée par le fait que 30 elle contient de 0,1 à 80% en poids de composés préparés selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 8.

24. Composition de shampooing pour cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient 5 à 60% de composés préparés selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 8 et qu'elle a un pH compris entre 3 et 9,5.

25. Composition pour bain de mousse, caractérisée par le fait qu'elle contient 5 à 80% de composés préparés selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 8, et qu'elle a un pH compris entre 5,5 et 8.

26. Composition de teinture pour cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient comme épaississant ou comme support de teinture 0,1 à 60% de composés préparés selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 8, à un pH compris entre 4 et 10,5.

5 27. Composition suivant la revendication 23, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une émulsion du type "huile dans l'eau".

10 28. Composition suivant l'une quelconque des revendications 23 à 27, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée en bombe aérosol.

15 29. Composition suivant l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquide, de crème, de pâte ou de gel.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 29, caractérisée par le fait qu'elle contient également d'autres agents de surface du type non ionique, anionique, cationique, amphotère et/ou zwitterionique.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 23, ~~25-30~~ caractérisée par le fait qu'elle contient également d'autres adjuvants tels que synergistes de mousse, épaississants, pigments, colorants, parfums, germicides, adoucissants et/ou extraits végétaux et/ou d'autres adjuvants habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques.

32. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait qu'elle renferme 0,1 à 5% en poids de colorant choisi dans le groupe formé par les colorants azoïques, anthraquinoniques et les colorants nitrés de la série benzénique.

33. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait qu'elle renferme des colorants d'oxydation.

Requested Patent: FR2328763A1

Title:

CONDENSATION PRODUCT OF GLYCIDOL ON FATTY CHAIN-CONTAINING  
DIGLYCOLAMIDES AND COSMETIC COMPOSITIONS CONTAINING THE SAME ;

Abstracted Patent: US4307079 ;

Publication Date: 1981-12-22 ;

Inventor(s): ZORAYAN VAHAN; GAZRIGHIAN RAPHAEL ;

Applicant(s): OREAL ;

Application Number: US19760735216 19761022 ;

Priority Number(s): LU19750073633 19751023 ;

IPC Classification:

A61K7/06 ; A61K7/48 ; C07C103/38 ; C07C103/60 ; C11D1/722 ;

Equivalents:

AR220307, AT354637B, AT765376, AU1892376, AU508904, BE847566,  
CA1092610, CH619446, DE2647979, GB1519378, IT1070281, LU73633,  
NL177914B, NL177914C, NL7611536, SE425849, SE7611692

ABSTRACT:

Compounds of the formula R-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub>H wherein R represents an aliphatic radical or mixture thereof, linear or branched, saturated or unsaturated, optionally carrying one or more hydroxyl groups, having from 8 to 30 carbon atoms, of natural or synthetic origin; and n representing a whole or decimal number from 1 to 5 represents the average degree of condensation.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE :

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° d publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 328 763

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 76 31975**

(54) Produits de condensation du glycidol sur les diglycolamides à chaîne grasse et procédé pour les préparer.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 11 D 1/52; A 61 K 7/00; B 01 F 17/22;  
C 07 C 103/30.

(22) Date de dépôt ..... 22 octobre 1976, à 15 h 50 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg  
le 23 octobre 1975, n. 73.633 au nom de la demanderesse.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 20 du 20-5-1977.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72) Invention de : Vahan Zorayan et Raphaël Gazrighian.

(73) Titulaire : /dem (71)

(74) Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

La présente invention a pour objet des composés non-ioniques polyhydroxylés obtenus par polycondensation du glycidol sur les diglycolamides à chaîne grasse, en catalyse alcaline, leur procédé de préparation et leur utilisation comme agents de surface, en particulier dans des compositions cosmétiques, par exemple dans des compositions cosmétiques moussantes.

Les composés non-ioniques polyhydroxylés obtenus par condensation du glycidol sur des alphadiols à chaîne grasse, en catalyse alcaline et leur utilisation dans des compositions cosmétiques sont connus par le brevet français N° 2.091.516 de la demanderesse.

On a découvert que les diglycolamides polyhydroxylés produisent une mousse plus onctueuse que les composés polyhydroxylés préparés à partir d'alcool ou de diols, et utilisés dans des compositions cosmétiques pour cheveux ils rendent les cheveux plus doux.

Le procédé de condensation du glycidol sur certains composés organiques, entre autres sur certaines amides carboxyliques, en présence d'un catalyseur alcalin, est connu par le brevet US N° 2.089.569 de Ludwig ORTHNER et Claus HEUCK.

Cependant, le procédé indiqué dans ce brevet ne permet d'obtenir des produits suffisamment solubles à partir de ces amides qu'en utilisant un grand excès de glycidol.

Ainsi, dans l'exemple 4 de ce brevet dans lequel le composé organique de départ est un hydroxy-éthylamide d'acides gras du coprah, on utilise pour solubiliser 25 parties de cet amide, 75 parties de glycidol, ce qui correspond à 10 moles de glycidol par mole d'amide.

Il est surprenant de constater que, par addition rapide du glycidol à des diglycolamides à chaîne grasse, à la température d'environ 100-150°C, et avantagereusement de 130°C, en présence de catalyseurs alcalins, et en particulier d'hydroxydes ou d'alcoolates alcalins, et de préférence d'hydroxyde ou méthylate de sodium ou d'hydroxyde de potassium, le milieu réactionnel reste parfaitement homogène et que l'hydrosolubilité est atteinte pour 1 à 5 moles de glycidol par mole d'amide, selon la longueur de la chaîne grasse.

La solubilisation insuffisante des amides carboxyliques selon le procédé du brevet US 2.089.569 s'explique par le fait qu'une grande partie du glycidol, en se condensant sur lui-même pour former des polyglycérols, est ainsi inutilisée pour la réaction de condensation proprement dite. Cette condensation du glycidol sur lui-même est facilitée par la température élevée préconisée par le brevet américain et le chauffage prolongé favorise la dégradation des produits obtenus.

L'invention a pour objet des composés de formule

$$R - CONH - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - O - \left[ CH_2 - CHO - CH_2 - O \right]_n H \quad (I)$$

dans laquelle R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques,

linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, pouvant comporter éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyls, ayant de 8 à 30 atomes de carbone, d'origine synthétique ou naturelle ;  
n représente un nombre entier ou décimal de 1 à 5 et désigne le degré de condensation moyen.

Comme exemples de radicaux représentés par R on peut citer les radicaux octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle; heptadécyle, octadécyle, eicosyle et leurs mélanges, le radical oléique ou octadécényle, le mélange des radicaux aliphatiques dérivés des acides gras du coprah, des acides gras de coprah étêté, des acides gras de palmiste, des acides gras de ricin, des acides gras de la cire d'abeilles, des acides gras de la lanoline, éventuellement hydrogénés, particulièrement intéressants dans les compositions cosmétiques.

On sait que la lanoline contient des acides aliphatiques ayant de 9 à 30 atomes de carbone qui se trouvent sous forme d'acides-n-alcanoïques, isoalcanoïques (de formule  $(CH_3)_2-CH-(CH_2)_n-COOH$ ), n pouvant prendre les valeurs 6, 8, 10, 12 et 14), anteisoalcanoïques (de formule  $CH_3-\overset{C_2H_5}{|}CH-(CH_2)_n-COOH$ ),

n pouvant prendre les valeurs 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24 et 26), 2-hydroxy-n-alcanoïques, 2-hydroxy-isoalcanoïques.

L'article de J.D. Van DAM et al intitulé "New lanolin acid esters" in American Perfumer and Cosmetics vol. 84, Août 1969 indique la composition détaillée des acides de la lanoline.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule (I), en deux stades. Dans un premier stade on prépare un diglycolamide de formule  $R-CO-NH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2OH$  (II) dans laquelle R a la même signification que dans la formule (I) en condensant à une température de 180-210°C et en particulier de 190-195°C la diglycolamine (I) avec un acide gras de formule  $R-COOH$  (III)

30 dans laquelle R a la signification ci-dessus indiquée, avec élimination de l'eau par distillation, ou (2) avec un alkylester inférieur et de préférence avec un ester méthylique ou éthylique de l'acide de formule (III) avec élimination de l'alcool méthylique ou éthylique formé.

Pour obtenir un diglycolamide de bonne qualité on utilise un excès de diglycolamine qui est ensuite éliminé après condensation par distillation sous vide.

On utilise avantageusement 2 moles de diglycolamine par mole d'acide gras ou par mole d'ester.

Il est essentiel que l'indice d'acide du diglycolamide ainsi préparé soit le plus bas possible et de préférence inférieur à 2, afin d'éviter la formation de savon alcalin lors de la condensation avec le glycidol.

Dans un second stade on condense  $n$  molécules de glycidol sur le diglycolamide obtenu dans le premier stade. On réalise cette condensation à une température comprise entre environ 100 et 140°C, de préférence entre environ 120 et 130°C, en présence d'un catalyseur alcalin. On utilise comme catalyseur alcalin de préférence un hydroxyde ou un alcoolate alcalin, par exemple de sodium ou de potassium, dans les proportions de 0,05 à 0,15 mole et de préférence de 0,08 mole par mole de diglycolamide. Avant d'introduire le glycidol on veille à éliminer l'alcool ou l'eau provenant du catalyseur, par exemple, lorsqu'on utilise un alcoolate ou un hydroxyde alcalin, sous forme de solution alcoolique ou aqueuse concentrée.

Le glycidol est ajouté progressivement en atmosphère inerte, par exemple d'azote dans le diglycolamide fondu, en réglant la température afin de compenser la forte exothermicité de la réaction et éviter une élévation de température. La réaction est pratiquement instantanée. On maintient à environ 15 120-130°C pendant une demi-heure après la fin de l'introduction du glycidol. On condense généralement de 1 à 5 moles de glycidol par mole de diglycolamide. Il est possible de condenser plus de 5 moles mais cela ne semble pas utile car l'hydrosolubilité des diglycolamides est obtenue en général pour une valeur de  $n$  de 1 à 5 ;  $n$  peut représenter un nombre entier ou décimal et il désigne le degré de polymérisation moyen. Il se forme un mélange de composés répondant tous à la formule générale (I) mais pour lesquels le nombre de molécules de glycidol fixées peut être supérieur ou inférieur au degré de polymérisation moyen  $n$ .

Les composés ainsi préparés sont des agents de surface et selon le cas des mouillants, moussants, détergents, épaisseurs, peptisants ou émulsionnants.

Les chaînes en  $C_8-C_{10}$  sont des mouillants, en  $C_{12}-C_{14}$  et les chaînes naturelles dérivées des acides de coprah et de palmiste sont des moussants et détergents, les chaînes en  $C_{16}-C_{20}$  ou plus complexes comme celles dérivant des acides de la lanoline ont plutôt des propriétés émulsionnantes.

Les amides polyhydroxylés de formule (I) présentent par rapport aux amides oxyéthylénés l'avantage d'être plus hydrophiles et leur solubilité dépend moins de la température. En effet, la solubilité des agents de surface oxyéthylénés diminue à mesure que la température augmente.

L'invention a également pour objet une composition cosmétique sous forme de solution aqueuse, hydroalcoolique ou alcoolique et plus spécialement de shampoing, de composition pour bains de mousse, de suspension, de dispersion ou d'émulsion, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs composés de formule (I) dans une proportion de 0,1 à 50% et généralement de 0,1 à 30%.

La composition peut également se présenter sous forme d'une solution épaissie ou de gel.

Ces compositions peuvent renfermer en dehors des composés de formule (I) des adjuyants cosmétiques, par exemple d'autres tensio-actifs, non-ioniques, cationiques, anioniques, amphotères ou zwitterioniques, des synergistes de mousse, des stabilisateurs de mousse, des séquestrants, des surgraissants, des épaississants, des adoucissants, des antiseptiques, des conservateurs, des germicides, des colorants, des parfums, etc.

Les compositions cosmétiques selon l'invention ont un pH de 2,5 à 11 et de préférence de 3 à 8.

Les compositions peuvent également renfermer des propulseurs et être conditionnées sous forme d'aérosols.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs ci-après.

Préparation des composés de formule (I) dans laquelle R désigne le radical undécyle (dérivé de l'acide laurique) et n désigne respectivement 2 et 1,5.

#### Premier stade

Préparation du diglycolamide laurique.

Dans un appareil de 500 ml, permettant de chauffer à 200°C et distiller à pression atmosphérique et sous vide, on introduit 200 parties (1 mole), d'acide laurique et 210 parties de diglycolamine (2 moles). On chauffe sous atmosphère d'azote jusqu'à 190-195°C, tout en distillant l'eau formée au cours de la réaction.

On maintient à cette température pendant 4 heures.

L'indice d'acide est alors < 1.

On fait alors progressivement le vide de façon à distiller l'excès de diglycolamine à 190°C et sous 3 à 5 mmHg.

Le diglycolamide ainsi obtenu a les caractéristiques suivantes :

- Indice d'acide	0,4 - 1
- Indice d'amine	1 - 3
- Indice d'hydroxyle	190 - 195

#### Deuxième stade

Condensation avec le glycidol.

Dans un appareil de 1000 ml permettant de distiller sous vide et muni d'une ampoule d'introduction, d'un thermomètre, d'une tubulure d'introduction d'azote, on introduit 287 parties (1 mole) de diglycolamide laurique préparé dans le premier stade ; on y ajoute 7,5 parties d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 4%. On fait le vide dans l'appareil et on élève la température à 130°C sous 10-15 mmHg, de façon à éliminer parfaitement l'eau. On casse le vide par un courant d'azote et on introduit progressivement par

l'ampoule 148 parties (2 moles) de glycidol, tout en refroidissant de façon à maintenir la température à 130°C.

La réaction est exothermique et quasi instantanée.

On maintient à 130°C pendant 1/2 heure après la fin de l'introduction.

5

Le produit obtenu a les caractéristiques suivantes :

Indice d'hydroxyle : 380-385 (théorique : 385)

Indice d'acide : 0

Point Kraft à la concentration de 0,5% dans l'eau : 21-22°C

Point de trouble à la concentration de 0,5% dans l'eau > 100°C

10.

Point de trouble à la concentration de 0,5% dans une solution aqueuse de NaCl à 10% : 46°C.

On répète le deuxième stade sauf qu'au lieu de 2 moles de glycidol on condense 1,5 mole de glycidol par mole de diglycolamide.

15.

Le produit obtenu a un point de Kraft de 24,5°C (en solution à 0,5% dans l'eau).

20.

Selon le mode opératoire décrit ci-dessus on prépare d'autres diglycolamides sur lesquels on condense de 1 à 5 moles de glycidol. Les composés préparés et leurs caractéristiques figurent sur le tableau ci-après qui comporte 9 colonnes. La colonne 1 indique le diglycolamide préparé ; les colonnes 2, 3, 4, indiquent respectivement l'indice d'acide, l'indice d'amine et l'indice d'hydroxyle du diglycolamide. Les colonnes 5 à 8 indiquent les caractéristiques des composés de formule (I) préparés : la colonne 5 indique le degré de polycondensation moyen n, la colonne 6 indique le point de Kraft en °C à la concentration de 0,5% dans l'eau, la colonne 7 indique le point de trouble à la concentration de 0,5% dans l'eau ; la colonne 8 indique le point de trouble à la concentration de 0,5% dans une solution aqueuse de NaCl à 26% ou à 10%.

Les composés de formule (I) préparés à partir d'acides gras saturés ont un point de Kraft relativement élevé.

25.

Il est possible de réaliser des mélanges formant un eutectique dont le point de Kraft est inférieur à 0°C.

Comme exemples de tels mélanges on peut citer les suivants :

Mélange de composés de formule (I) où n a une valeur statistique moyenne de 3, contenant pour 100 parties en poids : 33,50 parties où R dérive de l'acide laurique, 16,50 parties où R dérive de l'acide myristique, 25 parties où R dérive de l'acide oléique et 25 parties où R dérive des acides gras du coprah.

Mélange de composés de formule (I) où n a une valeur statistique moyenne de 3, contenant pour 100 parties en poids : 36,6 parties où R dérive de l'acide laurique, 15,8 parties où R dérive de l'acide myristique et 47,6 parties où R dérive des acides gras du coprah.

30.

232876

## T A B L E A U

D I G LY C O L A M I D E		C O M P O S E S D E F O R M U L E (I)						
Nature	Indice d'acide	Indice d'amine	Indice OH	n	Point Kraft (°C)	Point de trouble (°C) Eau	Point de trouble (°C) Eau + NaCl	
1 LAURIQUE	0,4-1	1-3	190-195	1,5	24,5	> 100	25 x	
				2	21-22	> 100	45-47 x	
6 MIRISTIQUE de COPRAH	0,6 0,4-1	0,6 0,8-3	175 185-190	3 1,5	19,5 14	> 100 > 100	52 x 38 xx	
				3	37-38	> 100	47 x	
hydrogéné (1) OLIQUE	(1) 1,1 0,4	1,4 1,4	181 148-155	2,5 3	< 0	> 100	68 xx	
STEARIQUE de LANOLINE (2)	0,6	0,8	153	4	< 0	> 100	> 100 xx	
	0	0	185	3	50	> 100	-	
				2	< 0	> 100	30 x	

x Point de trouble déterminé dans une solution aqueuse à 10% de NaCl

xx Point de trouble déterminé dans une solution aqueuse à 26% de NaCl

(1) On appelle coprah étaté le produit dont on a ôté les chaînes les plus courtes en C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>.

Sa composition est approximativement la suivante :

C<sub>12</sub> : 50% ; C<sub>14</sub> : 23% ; C<sub>16</sub> : 12% ; C<sub>18</sub> : 15% .

Des variations limitées de ces proportions sont possibles.

(2) Les diglycolamides d'acides de lanoline ont été préparés en condensant 1 mole d'acide gras de lanoline (commercialisés par GRODA), ayant un indice d'acide de 143, et un indice de saponification de 192. Les diglycolamides ainsi préparés ont été purifiés en éliminant les produits acides et basiques pour passage sur résine échangeuse d'ions.

EXEMPLES D'APPLICATIONEXEMPLE A1

## Shampooing

Composé de formule (I) dans laquelle R désigne

5	un mélange de radicaux aliphatiques dérivés des acides de coprah étaté .....	15 g
10	n désigne 2,5	
	Chlorure de distéaryl diméthylammonium, commercialisé sous la marque "Cemulcat K 2 SH" (Armour I.C.I.) .....	0,4 g
15	Chlorure de coprah diméthyl éthoxy ammonium .....	1 g
	Diéthanolamides de coprah .....	2 g
	Distéarate de glycol .....	2 g
	Parfum .....	0,1 g
	Colorant .....	0,1 g
20	Acide lactique q.s.p. pH 3	
	Eau q.s.p.....	100 g

Appliquée sur tête, ce shampooing d'aspect nacré procure une mousse abondante et favorise le démêlage des cheveux mouillés. Après séchage, les cheveux sont doux, brillants et agréables au toucher. On peut réaliser d'autres formules de shampooing de ce style en faisant varier la concentration du composé de formule I entre 3 et 20% et le pH de 3 à 8.

EXEMPLE A2

## Shampooing

Composé de formule (I) dans laquelle R désigne le radical undécyle dérivé de l'acide laurique

25	n désigne 2 .....	5 g
	Polymère cationique dérivé de la cellulose, commercialisé sous la marque "Polymère JR 400" par Union Carbide .....	1,7 g
30	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> -N <sub>x</sub> (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>X</sub> H <sub>y</sub> (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>y</sub> H <sub>x</sub> .....	0,3 g

$$X + y = 5$$

commercialisé sous la marque "Ethomeen 18/15" par Rhône-Progil

## 35 Gélatine

commercialisée sous la marque "ASF/T" par Rousselot- Kuhlmann .. 1 g

Acide lactique q.s.p. pH 7

Eau q.s.p..... 100 g

On obtient une solution limpide qui donne une mousse douce qui s'élimine facilement au rinçage. Les cheveux se démèlent très facilement et,

après séchage, possèdent du gonflant et de la nervosité, tout en restant doux et dociles au coiffage.

EXEMPLE A 3

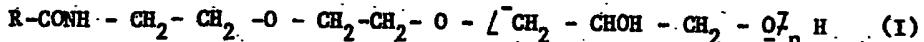
- 5 Composition liquide pour bain de mousse.
- Mélange de composés de formule (I) où n a une valeur statistique moyenne de 3 et contenant pour 100 parties en poids : 33,5% de composés où R dérive de l'acide laurique, 16,5% de composés où R dérive de l'acide myristique, 25% de composés où R dérive de l'acide oléique, 25% de composés où R dérive des acides gras du coprah ..... 10 g
- 10 - Alcoyléther sulfate de sodium oxyéthyléné avec 2 moles d'oxyde d'éthylène ..... 10 g
- Diéthanolamides de coprah ..... 4 g
- Composé de formule (I) dans laquelle R désigne un mélange de radicaux dérivés des acides de la lanoline et n désigne 2 .. 3 g
- 15 - Colorants ..... 0,1 g
- Parfum ..... 0,1 g
- Acide lactique q.s.p. pH 6,5
- Eau q.s.p..... 100 g
- 20 On peut réaliser d'autres compositions de bain de mousse en faisant varier de 5 à 20% la concentration des composés de formule (I) dans laquelle n a une valeur statistique moyenne de 3 et le pH de 5 à 8.

EXEMPLE A 4Crème de toilette

- Alcool cétylique oxyéthyléné avec 6 moles d'oxyde d'éthylène 5	vendu sous la marque "BRLJ 56" par Atlas Powder	5 g
- Alcool cétylique pur		5 g
- Huile de vaseline, vendue sous la marque "MARCOL 82" par ESSO 10		20 g
- Polymère carboxyvinyleux de haut poids moléculaire, vendu sous la marque "Carbopol 941" par Goodrich Chemical		0,4 g
- Glycérine		5 g
- Composé de formule (I) dans laquelle R désigne un mélange de radicaux dérivés des acides de la lanoline et n désigne 2		1 g
- Conservateur		0,3 g
15 - Parfum		0,3 g
- Eau déminéralisée stérile q.s.p.		100 g
Mode de préparation:		
(1) On chauffe à 80°C et on mélange la phase grasse comprenant l'alcool cétylique oxyéthyléné, l'alcool cétylique pur et l'huile de vaseline.		
20 (2) On chauffe à 80°C et on mélange avec la majeure partie d'eau le polymère carboxyvinyleux et la glycérine formant la phase aqueuse.		
(3) On émulsionne la phase grasse et la phase aqueuse.		
(4) On introduit le composé de formule (I) délayé dans une petite quantité d'eau pour éviter la mousse.		

REVENDICATIONS

## 1. Composés de formule :



dans laquelle R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, pouvant comporter éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyles, ayant de 8 à 30 atomes de carbone; d'origine naturelle ou synthétique;  $n$  représente un nombre entier ou décimal de 1 à 5 et désigne le degré de condensation moyen.

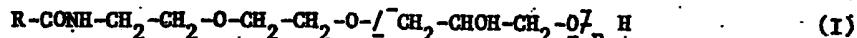
2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que R désigne un mélange de radicaux dérivés des acides gras choisis dans le groupe formé par (1) les acides gras de coprah, (2) les acides gras étérés de coprah, (3) les acides gras de la lanoline, (4) les acides gras (1), (2) ou (3) hydrogénés.

3. Mélange de composés de formule (I) selon la revendication 1 ayant un point de Kraft inférieur à 0°C.

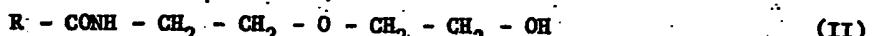
4. Mélange de composés de formule (I) selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'il contient pour 100 parties en poids : 33,50 parties où R dérive de l'acide laurique, 16,50 parties où R dérive de l'acide myristique, 25 parties où R dérive de l'acide oléique et 25 parties où R dérive des acides gras de coprah et  $n$  a une valeur statistique moyenne de 3.

5. Mélange de composés de formule (I) selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'il contient pour 100 parties en poids : 36,6 parties où R dérive de l'acide laurique, 15,8 parties où R dérive de l'acide myristique et 47,6 parties où R dérive des acides gras de coprah, et  $n$  a une valeur statistique moyenne de 3.

## 6. Procédé de préparation des composés de formule :



caractérisé par le fait que dans un premier stade on prépare un diglycolamide de formule :



en condensant sur la diglycolamine un acide gras de formule :



acide gras et que, dans un second stade, on condense  $n$  molécules de glycidol sur le diglycolamide de formule (II) en présence d'un catalyseur alcalin et à une température d'environ 100-140°C ; dans les formules ci-dessus : R et  $n$  ont les significations indiquées dans la revendication 1.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que dans le premier stade on effectue la condensation à une température d'environ 190-195°C.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que dans le second stade on effectue la condensation du glycidol à une température d'environ 40 120-140°C et de préférence à environ 130°C.

9. Comp sition osmétique, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un composé de formule (I) en une proportion d 0,1 à 50%.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'une solution aqueuse, hydroalcoolique ou alcoolique, d'une émulsion, d'un gel, d'une solution épaisse, d'une dispersion, d'une suspension, d'un aérosol.
- 5 11. Composition de shampoing pour cheveux, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs composés de formule (I) dans une proportion de 0,1 à 30%.
12. Composition pour bain de mousse, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs composés de formule (I) dans une proportion de 0,1 à 10 50%.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée par le fait qu'en plus des composés de formule (I) elle renferme d'autres tensio-actifs non-ioniques, cationiques, anioniques, amphotères et/ou zwitterioniques.
15. 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient également des produits ou adjuvants cosmétiques, par exemple des synergistes de mousse, des stabilisateurs de mousse, des surgraissants, des épaisseurs, des adoucissants, des antiseptiques, des conservateurs, des germicides, des colorants, des parfums.
20. 15. Composition cosmétique selon les revendications 9 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient également des agents propulseurs et est conditionnée en bombe aérosol.